

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-188005

(43)Date of publication of application : 08.07.1994

(51)Int.Cl.

H01M 8/02
C08G 75/20
H01M 8/18

(21)Application number : 04-004043

(71)Applicant : KASHIMAKITA KYODO HATSUDEN
KK

(22)Date of filing : 13.01.1992

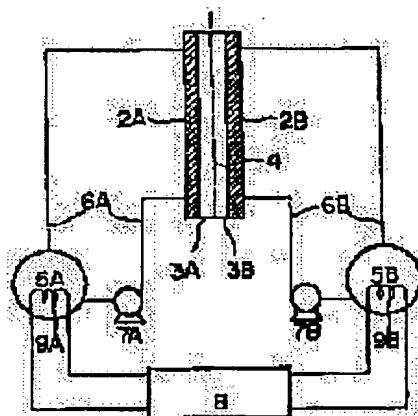
(72)Inventor : SATO KANJI
NAKAJIMA MASATO

(54) REDOX BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a battery that can be used for a long time at high output by using a polysulfone ion exchange film as a diaphragm for shutting between a positive electrode chamber and a negative electrode chamber, in a redox battery consisting of the negative electrode chamber, in which electrolyte of divalent or tervalent vanadium is flown, and the positive electrode chamber, in which electrolyte of tetravalent or quinvalent is flown.

CONSTITUTION: A redox secondary battery comprises a unit battery main body 1, a positive electrode end plate 2A, a negative electrode end plate 2B, a positive electrode carbon cloth 3A, a negative electrode carbon cloth 3B, a polysulfone ion exchange film 4, a positive electrode liquid tank 5A and a negative electrode liquid tank 5B for storing electrolyte, lines 6A, 6B to the positive electrode and to the negative electrode, respectively, pumps 7A, 7B for recycling the electrolyte between the positive electrode side and the negative electrode side, a heat pump device 8 for preventing precipitation of electrolyte from an electrode liquid, and heat exchange tubes 9A, 9B to the positive electrode side and to the negative electrode side, respectively. High resistance toward oxidation due to quinvalent vanadium is achieved by using the polysulfone resin for the ion exchange film 4, and the current density is increased by reducing the film resistance, and the size of the device can thus be reduced.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.09.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 05.12.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-188005

(43)公開日 平成6年(1994)7月8日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 8/02	E	8821-4K		
C 0 8 G 75/20	N T V	7308-4 J		
H 0 1 M 8/18		8821-4K		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-4043

(22)出願日 平成4年(1992)1月13日

(71)出願人 591063280

鹿島北共同発電株式会社
茨城県鹿島郡神栖町大字東和田16番地

(72)発明者 佐藤 完二

茨城県鹿島郡神栖町大字東和田16番地 鹿
島北共同発電株式会社内

(72)発明者 中島 正人

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目5番1号
株式会社茨城環境技術センター内

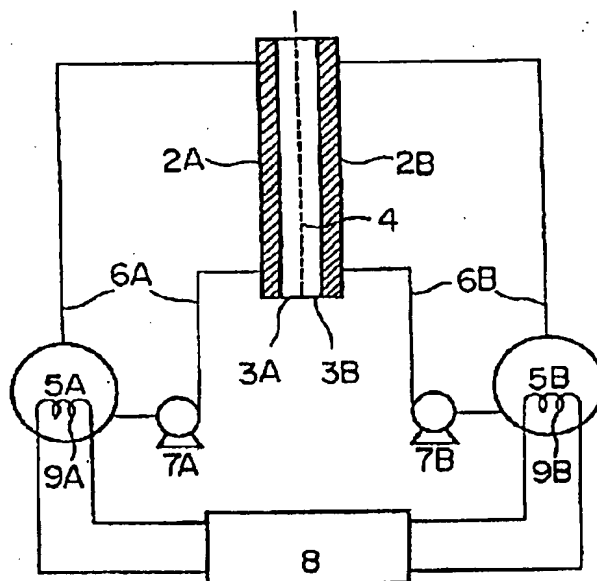
(74)代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)

(54)【発明の名称】 レドックス電池

(57)【要約】

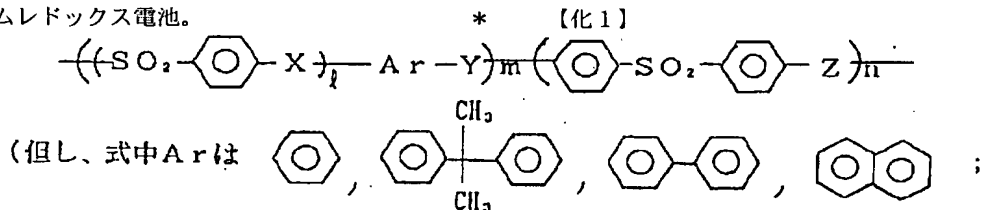
【目的】 正極室と負極室を遮る隔膜として、膜抵抗が低く、耐酸化性を持つイオン交換膜を使用することにより、高出力で、長期の使用に耐えうるバナジウムレドックス電池を提供する。

【構成】 正極室と負極室を遮る隔膜として、膜抵抗が低く、バナジウム5価の強い酸化力に耐え得るポリスルホン系のイオン交換樹脂を使用することにより、高出力で長寿命のバナジウムレドックス電池を製造する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 バナジウム2価/3価の電解液を通過する負極室と5価/4価の電解液を通過する正極室から成るレドックス電池において、正極室と負極室を遮る隔膜にポリスルホン系イオン交換膜を使用することを特徴とする全バナジウムレドックス電池。



X、Y及びZは、互いに同一又は異なる -O- 又は -S- ; l は0~1 ; m及びnは2~50、m/nは0.2~10を示す。)

で表される芳香族ポリスルホン系ブロック共重合体からなり、その芳香族環にイオン交換基が導入されたものである請求項2記載の全バナジウムレドックス電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、二次電池に関し、さらに詳しくは、バナジウム(II/III)-バナジウム(V/IV)をレドックス対とするレドックス型二次電池(略して、レドックス電池と呼ぶ)に関するものである。

【0002】

【従来の技術】レドックス型二次電池とは、電池活物質が液状であり、正極及び負極の電池活物質を液透過型の電解槽に流通せしめ、酸化還元反応を利用して充放電を行うものである。従来の二次電池と比べレドックス型二次電池は次の利点を有する。

- (1) 蓄電容量を大きくするためには、貯蔵容器の容量を大きくし、活物質量を増加させるだけでよく、出力を大きくしない限り、電解槽自体はそのままでよい。
- (2) 正、負極活物質は容器に完全に分離して貯蔵できるので、活物質が電極に接しているような電池と異なり、自己放電の可能性が小さい。
- (3) 液透過型炭素多孔質電極においては、活物質イオンの充放電反応(電極反応)は、単に、電極表面で電子の交換を行うのみで、亜鉛イオンのように電極に析出することはないので、電池の反応が単純である。

【0003】現在、実用化段階にあると見られているクロム2価、3価対鉄2価、3価系をレドックス対とするレドックス・フロー型二次電池は、使用目的によっては極めて性能のすぐれた電池であるが、長期間の運転に対しては、電解槽の隔膜を通しての鉄とクロムとの相互混合が避けられず、結局、両活物質ともに鉄とクロムの混合液となり、溶解度の制約を受けるため、濃厚溶液とすることができないという欠点がある。また、クロム、鉄系の電池の場合、出力電圧は単セルあたり0.9~1V程度であるので、この電池のエネルギー密度(すなわち、放

*【請求項2】 ポリスルホン系イオン交換膜がポリスルホン系陰イオン交換膜である請求項1記載の全バナジウムレドックス電池。

【請求項3】 ポリスルホン系イオン交換膜が、下記一般式:

【化1】

電によってとり出し得るエネルギーを電池の体積で割った値)は30ワットアワー/リットル程度にしかない。

【0004】この欠点を改善するレドックス・フロー型二次電池として、全バナジウムレドックスフロー型電池(J. Electrochem. Soc., 133 1057 (1986), 昭62-186473)が提案された。この電池のは、起電力、電池容量などに優れており、更に電解液が一金属系であるため隔膜を介して正、負極液が相互に混合しても充電によって簡単に再生することができるため、電池容量が低下せず、電解液の交換や再生等をする必要が無いため完全にクローズド化できる等の利点を持っている。

【0005】この様に多くの利点があるが、バナジウムは大変高価であるとともに資源が偏在しているため、現実の技術とするためには、安価なバナジウム電解液の製造方法と資源の確保が必要であるが、既に、本発明者らは、安価なバナジウム資源の再発掘と廃ガス処理を兼ね備えたバナジウム電解液の製造法として、石油燃焼煤中のバナジウム資源から、比較的安価にバナジウム系電解液が製造可能な方法(特願平-2-273356号、特願平3-66608号)を提案し、バナジウム電池の企業化は極めて現実的なものとなってきた。

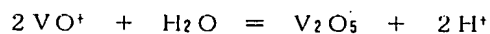
【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、正極室と負極室を遮る隔膜として、膜抵抗が低く、耐酸化性を持つイオン交換膜を使用し、高出力で、長期の使用に耐えうるバナジウムレドックス電池を製作することである。バナジウムレドックスフロー電池は、起電力、電池容量、電解質の安定性等の利点があるが、正極液に5価のバナジウムを含むため、耐酸化性のある電池構成材料を使用しなければならない。一般的にはテフロン系の膜が耐薬品性が良好で有る事が知られているが、膜の抵抗が高いため高電流密度を取り得ず、また高価なためレドックス電池に使用し難い。

【0007】5価のバナジウムによるイオン交換膜の酸

3

化機構は、まだ明らかにされていない。本発明者らが検討した結果から、電極表面近傍で生成した高濃度のVO⁺が次のような式で会合してV₂O₅を生成する。



このV₂O₅が解裂しラジカルを発生し、イオン交換膜中の三級炭素やアリル位の炭素と反応するラジカル酸化機構でイオン交換膜は劣化するものと思われる。

【0008】

【課題を解決するための手段】この様な知見に基づいて、本発明者らは上記目的を達成し、これまでのバナジウムレドックス電池の問題点を解決するためにイオン交換膜を種々探索した結果、ポリスルホン系イオン交換膜が耐酸化性に優れ、イオン選択性が高く、膜抵抗が低く、バナジウムレドックスフロー電池の隔膜として最適であることを見だし、本発明を完成した。本発明によれば、バナジウム2価/3価の電解液を通液する負極室と5*

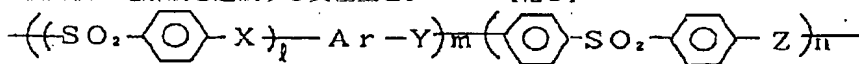
4

*価/4価の電解液を通液する正極室から成るレドックス電池において、正極室と負極室を遮る隔膜にポリスルホン系イオン交換膜を使用することを特徴とする全バナジウムレドックス電池が提供される。

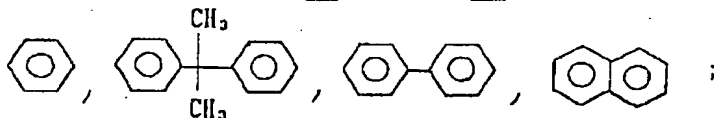
【0009】本発明に使用されるポリスルホン系イオン交換膜は、主鎖中にスルホン基：-SO₂-を有する重合体にイオン交換基を導入し、製膜したものであり、イオン選択性及び耐酸化性に優れ、膜強度が高く且つ薄いもの、即ち膜抵抗の小さいものが好ましい。好ましいものとして、例えば分子中にイオン交換基が導入し易いセグメントと、イオン交換基が導入されにくいセグメントを有する芳香族系と連結基から構成されるブロック共重合体からなるポリスルホン系イオン交換膜を挙げることができる。特に好ましいものとしては、下記一般式：

【0010】

【化2】



(但し、式中Arは



X、Y及びZは、互いに同一又は異なる -O- 又は -S- ; l は0~1 ; m及びnは2~50、m/nは0.2~1.0を示す。)

【0011】で表される芳香族ポリスルホン系ブロック共重合体からなり、その芳香族環にイオン交換基が導入されたポリスルホン系陰イオン交換膜である。この種の交換膜については、特開平2-68146号、同2-211257号、同2-265929号、同2-269745号、同2-294338号公報等に記載されている。

【0012】従来、レドックスフロー用のイオン交換膜として陰イオン交換膜を使用すると、鉄-クロム系では充放電の繰り返しに伴い膜の抵抗が大幅に増大するため適していないとされていた。原因として電解液中で生成するFeCl₄⁻、FeCl₆³⁻などの錯体イオンによって、膜中の固定解離基が占有されると考えられている。しかし、バナジウムレドックスフロー電池ではイオン種が異なるため、そのような傾向は見られない。

【0013】バナジウム2価/3価の電解液を通液する負極室と5価/4価の電解液を通液する正極室から成るレドックス電池の一例を図1に示す。この種のレドックス電池については、特願平2-27335号及び同3-66608号に詳細に記載されているので、ここでの説明は省略する。

【0014】

【発明の効果】本発明によれば、下記のような成果が達成される。

(1) ポリスルホン系のイオン交換膜は5価のバナジウムによる酸化に対して耐性が有り、長期の使用に耐え得るバナジウムレドックスフロー電池を製作できる。

(2) ポリスルホン系イオン交換膜は、膜抵抗が小さく、さらにポリスチレン系の膜に比べると電流密度を大幅に上げて抵抗値が上がらず、単位m²当たりの出力を高くすることができるため、装置の小型化が可能であり、そのために、コストの低下が計れる。

(3) 特に、瞬間的に高出力を要求される電気自動車の分野に適用できる可能性がある。

以上、本発明によれば、ポリスルホン系のイオン交換膜を隔膜として使用することにより、耐酸化性があり、長期の使用に耐えられ、高出力のバナジウムレドックスフロー電池を提供する事が可能である。

【0015】

【実施例】次に本発明を実施例をもって具体的に説明する。

実施例1

2モル/lの4価バナジウムの4モル硫酸溶液を7ml及び6mlを小型レドックス電池の正極及び負極に5ml/分で通液し、0.4Aの定電流電解を行ってバナジウム5価と3価のバナジウム溶液を作った。バナジウム5価の液は4価の溶液と入れ替え放電状態の電解液を得た。イオン交換膜の電池特性を調べるためポリスルホン系イオン交換膜(旭ガラス社製、AM1膜)、ポリスチレン系イオン交換膜(旭ガラス社製、CMV膜)、テフロン系イオン交換膜(旭ガラス社製、フレミオン膜)を装着し、見かけ表面積10cm²の炭素布(東洋紡社

製、BW-309)を電池の電極とした、第1図に示す小型レドックス電池で充放電を行った。電流値は±0.4A、±0.6A、±0.8A、±1A、±1.2A、±1.5A、温度は40℃とした。この充放電反応の結果を第1表に総合エネルギー効率、第2表に放電時の最小抵抗値の比較として示す。表から明らかなように、ス*

第1表

イオン交換膜の総合エネルギー効率(%)

	電流密度 mA/cm ²				
	40	60	80	100	150
ポリスルホン	88.5	87.6	85.9	85.0	80.0
ポリスチレン	82.3	79.9	75.3	70.0	
テフロン	78.6	74.4	70.0	64.8	

【0017】

【表2】

第2表

イオン交換膜の最小抵抗値(Ω)

	電流密度 mA/cm ²				
	40	60	80	100	150
ポリスルホン	0.87	0.89	0.90	0.88	0.93
ポリスチレン	1.47	1.39	1.37	1.35	
テフロン	1.84	1.87	1.86	1.88	

【0018】実施例2

2モル/lの4価バナジウムの4モル硫酸溶液を電解槽で電解酸化し、1.7モル/lの5価バナジウムを含むバナジウム硫酸溶液を調整した。この溶液にポリスルホン系イオン交換膜、ポリスチレン系イオン交換膜、テフロン系イオン交換膜を温度40℃に於いて14日間浸漬し、膜の表面状態の変化と電池特性を求めた。膜に付着した5価のバナジウムを十分に洗い流し、膜の表面状態を実体顕微鏡で確認ところ、ポリスルホン系とテフロン系の膜には変化は認められなかったが、ポリスチレン系の膜は交換樹脂部分が完全に酸化劣化により脱落し、補強の不織布のみとなっていた。電池に装着し電池特性を測定した結果、ポリスルホン系膜とテフロン系膜は全く変化が見られなかったが、ポリスルホン系膜は電池反応が見られず、膜としての機能は全く失われていた。77日間浸漬後の膜においても同様に性能低下は見られなかった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のレドックス二次電池の概略図である。

【符号の説明】

- 1 単電池本体
- 2A 正極エンドプレート
- 2B 負極エンドプレート
- 3A 正極カーボンクロス
- 3B 負極カーボンクロス
- 4 ポリスルホン系イオン交換膜
- 5A 電極液を貯蔵する正極液タンク
- 5B 電極液を貯蔵する負極液タンク
- 6A 正極ライン
- 6B 負極ライン
- 7A 正極側電極液循環ポンプ
- 7B 負極側電極液循環ポンプ
- 8 電極液の電解質の析出を防ぐため電解液を加熱するヒートポンプ装置
- 9A 正極側熱交換用チューブ
- 9B 負極側熱交換用チューブ

【図1】

